

## 明細書

### 酸性銅めっき液およびめっき方法

#### 発明の背景

##### (発明の技術分野)

本発明は、酸性銅めっき液およびめっき方法に関する。更に詳細には、電子材料であるウェーハの表面におけるめっき処理、特に、サブ $\mu$ mレベルの間隙を有するウェーハ表面に微細配線銅めっき処理を行うための酸性銅めっき液に関するものである。

また本発明は、半導体基板などの基板に回路パターン配線を銅(Cu)めっきなどの金属めっきを用いて形成するための基板めっき方法に関し、特に、サブ $\mu$ mレベルの間隙を有するウェーハ表面に微細配線銅めっき処理を行うための、めっき膜厚性均一性および埋設性を両立させた銅めっき方法に関するものである。

更に本発明は、より集積化が進んで微細化し、十分なシード層を形成することができない半導体基板あるいはプリント基板等の電子回路基板において、微細な孔や溝の中にも銅を析出させることのできるめっき方法に関する。

##### (関連技術の説明)

古くから、酸性銅めっき液として硫酸銅めっき液が広く使用されており、最近行われているウェーハ上のめっき処理でもこの硫酸銅めっき液が使用されている(特開2000-248397参照)。

ウェーハ加工においては、ウェーハ表面に微細配線パターンを形成し、そのウェーハ表面を被めっき面として銅めっき処理を行う場合がある。そして、このウェーハ表面に加工される微細配線パターンは、例えば、サブ $\mu$ mレベルの極小間隙を有するものである。

上記のような極小間隙を有するウェーハ表面を均一にめっき処理するためには、銅のめっき電着が比較的スムーズ進行する部分と、極小間隙内部のように銅のめっき電着が均一に進行しづらい部分とで、銅のめっき電着状態をそれぞれ制御して、銅のめっき処理を行うことが必要となる。

また、ロジックデバイスにおけるL o w - k / Cu ダマシン配線は、高集積・高性能の多層配線を実現するための重要な技術である。なかでもCu の配線めっきに対する要求は厳しく、65 nm 以下の回路幅が要求される時代以降には、さらに微細化されたダマシン構造に対する優れた埋設性や、300 mm ウェーハに対する優れた面内均一性あるいはめっき後のめっき面段差の一層の低減が求められている。しかも、65 nm 世代以降ではバリアメタル／シード層も格段に薄膜化することが予想されるため、これらの要求事項の達成には一層の困難を伴うとされている。

事実、従来法のカップ式めっき装置においては、シード層が薄膜化するとシード膜自身の電気抵抗が増大するため、ウェーハのエッジから中心にかけての膜厚が薄くなり、面内均一性が失われる事例が認められている。この現象の対策としては、遮蔽板と呼ばれる電場調整部品や分割アノード等を用い、電場を均一に制御する方法が考えられるが、めっき液の種類やシード膜厚に応じて部品やレシピを変える場合もあり、多様なサンプルに対応する場合、運用が複雑化する可能性がある。

もう一つの対策としては、シード膜自身の電気抵抗が面内均一性に及ぼす影響を支配しないくらいに、陽極と陰極（ウェーハ）の間の電気抵抗を大きくすることが考えられる。

これまでに、上記考えに基づいてめっき液中の硫酸濃度を低下させて、めっき液自体の抵抗を大きくする方法や（例えば、U S P 6, 3 5 0, 3 6 6 参照）、電極間に特殊な抵抗体を挿入し、電極間の電気抵抗を増大させる方法が考案され実施されている（例えば、M. Tsujimura et al., "A Novel Compact ECD Tool for ULSI Cu Metallization", Proc. ISSM, 2000, pp. 106-109 参照）。

更に、従来より、電子回路基板上に配線回路の形状に微細な溝や孔を形成し、こ

の基板を銅めっきして溝や孔に内部を銅で埋め、その後不要な部分に析出した銅を取り去り、配線回路を形成することが行われている。

今後、電子機器の配線の高密度化に伴い、例えば、微細な溝で形成される配線幅は  $0.1 \mu m$  以下となることが予測されており、上記の銅めっきで配線する方法も難しい問題が生じてくる。その一つの問題としては、微細な溝や孔の側壁部や底部に形成される銅 (Cu) シード層がきわめて薄いものとなり、めっき被膜が形成される前にこれが溶解してしまうということが挙げられる。

すなわち、電子回路基板上にめっきを行うためには、通常、バリア層と呼ばれる層を形成した後、その上に、スパッタリングや化学蒸着などの方法により、導電体層となるシード層と呼ばれる銅の層を形成する。

しかしながら、例えば、基板での開口径が  $0.1 \mu m$  ( $100 nm$ )、アスペクト比が 5 度の微孔 (ピア) では、基板表面の Cu シード膜厚が、 $100 nm$  程度であっても、スパッタのカバーレージが悪いために、ピア中のシード膜厚は  $10 nm$  以下となり、特にピア側壁のシード膜厚はきわめて薄くなる。

本発明は、上記現状に鑑みなされたものであり、サブ  $\mu m$  レベルの間隙を有するウェーハ等の被めっき表面に対しても、間隙内を完全に銅めっきで埋め込むことができるとともに均一性の高い銅めっき処理ができる酸性銅めっき液およびそれを用いた電解めっき方法の提供をその目的とするものである。

また本発明は、薄膜化されたシード層に対しても、優れた面内均一性と、微細化されたダマシン構造に対する優れた埋設性を付与することのできるめっき方法の提供を目的とするものである。

更に本発明は、現在の技術によっては、非常に困難とされている、ピアの側壁部や底部など Cu シード膜の非常に薄い部分に対しても、均一にめっきをすることができ、ボイドのない埋めこみを可能にするめっき技術の提供をその目的とするものである。

### 発明の簡単な要約

本発明者らは、サブ $\mu$ mレベルの間隙を有するウェーハ等の被めっき表面に対しても、間隙内を完全に埋め込むことができ、しかも均一性の高い銅めっき液を得べく、酸性銅めっき液の構成成分に立ち戻り、検討を開始した。

まず、検討で、酸性銅めっき液に添加剤として一般的に含まれている高分子界面活性剤（電析反応を抑制する成分）と硫黄系飽和有機化合物（電着速度を促進する成分）のうち高分子界面活性剤は、極小間隙を有する被めっき表面のうち、めっき液に対して露出した状態となっている部分に吸着して、その部分の電析反応を抑制する役割を果たすが、サブ $\mu$ mレベルの間隙を有するウェーハでは、特に極小間隙を形成する表面側のエッジ部分にめっき電流の集中が生じやすいことを知った。

そして、このエッジ部分での電析反応を大きく抑制するために、この部分に強く吸着する疎水性の強い高分子界面活性剤を吸着させ、それ以外には、抑制力のそれほど大きくない吸着力及び疎水性の小さい高分子界面活性剤を吸着させることが好ましいことを見出した。

そしてこのためには、複数の疎水性の異なる高分子界面活性剤を利用し、かつそれらの濃度をコントロールすることにより、銅のめっき電着が比較的スムーズ進行する部分と、極小間隙内部のように銅のめっき電着が均一に進行しづらい部分での電着速度を近付け、均一性良くめっきできることを見出した。

また、薄膜化されたシード層に対して、優れた面内均一性と、微細なダマシン構造に対する優れた埋設性を付与することのできるめっき方法に関し銳意検討を行った結果、一定濃度以上の酸を含有するめっき浴を使用し、ウェーハと陽極の間に電気的抵抗体を挿入することにより、面内均一性と埋設性を両立しためっきを行うことができることを見出した。

更に、Cuシード膜が非常に薄い場合であっても、均一酸性銅めっきが行える方法を検討していたところ、酸性銅めっき液に添加剤として加えられている高分子の界面活性剤を、従来に比べより高い濃度で添加することにより、ピア底部などのC

u シード層の薄い部分での Cu の溶解を防ぐことができ、ポイドのない埋めこみを可能とすることを見いだした。

更にまた、 Cu シード膜がなく、他種金属 (Ta、Ti、Al、Ru、Pt、Ir 等) に銅を直接めっきするためには、 0.4 M o l / l 以上有機酸あるいは無機酸を含有する酸性銅めっき液が有用であると見出した。

すなわち本発明は、銅イオン、有機酸あるいは無機酸、塩素イオン、電析反応を抑制する高分子界面活性剤および電着速度を促進する硫黄系飽和有機化合物とを含有するものである酸性銅めっき液において、高分子界面活性剤として疎水性の異なる少なくとも二種以上のものを用いることを特徴とする酸性銅めっき液である。

また本発明は、上記の何れかの酸性銅めっき液を用い、 0.1 ~ 30 mA / cm<sup>2</sup> の範囲のカソード電流密度でめっき処理を行うことを特徴とする電解めっき方法である。

更に本発明は、半導体基板の上に形成させた凸凹形状パターンを有する構造体の少なくとも一部に形成された導電体層に陰極電位を与え、該導電体層に対して陽極と電気的に接触するめっき液を供給する事によって該導電体層の上に、めっき膜を形成するめっき方法であって、めっき液として、 25 ~ 75 g / l の銅イオンと、 0.4 モル / l 以上の有機酸あるいは無機酸を含有する溶液を用い、該導電体層と該陽極の間に電気的抵抗体を設けたことを特徴とするめっき方法である。

更にまた本発明は、微細な孔や溝を有する電子回路基板の少なくとも一部に形成された導電体層の上にめっき膜を形成し、当該孔や溝に銅を埋め込み、配線回路を形成するためのめっき方法であって、めっき液として、銅イオン、有機もしくは無機酸、塩素イオン、硫黄系飽和有機化合物および 500 ppm 以上の濃度で電着を抑制させる高分子の界面活性剤を含有した酸性銅めっき液を使用することを特徴とするめっき方法である。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、気孔率と電気伝導度の関係を示す図面である。Type A は S i C を、Type B は  $Al_2O_3$  をそれぞれ示す。

図 2 は、ポア径と電気伝導度の関係を示す図面である。

図 3 は、第 1 めっき方法発明の実施形態を模式的に示す図面である。図中、1 はめっきセル、2 はウェーハ、3 は陽極、4 は電気的抵抗体、5 はウェーハシール、6 は陰極電極をそれぞれ示す。

図 4 は、200 mm ウェーハでの直径方向の膜厚分布の測定結果を示す図面である。図中、A はシード・レイヤー (Seed Layer) 20 nm での結果を、B はシード・レイヤー 60 nm での結果を示す。

図 5 は、300 mm ウェーハでの直径方向の膜厚分布の測定結果を示す図面である。図中、A はシード・レイヤー 20 nm での結果を、B はシード・レイヤー 60 nm での結果を示す。

図 6 は、異なる膜厚でめっきを施した場合の膜厚分布を示す図面である。図中、A は 0.5  $\mu m$ 、B は 1.0  $\mu m$ 、C は 2.5  $\mu m$  での結果をそれぞれ示す。

図 7 は、通常の硫酸銅めっき液での硫酸濃度と電気伝導度の関係を示す図面である。

図 8 は、有限要素法 (FEM) による、シード層を変化させた場合の電気伝導度と膜厚分布の計算結果を示す図面である。

図 9 は、実施例で用いるチップテスト試験機を模式的に示した図面である。図中、11 はめっき槽、12 は基板、13 はアノード、14 はめっき液、15 はスタークー、16 は基板ホルダー、17 は電源をそれぞれ示す。

図 10 は、電流制御の一例を示す図面である。

図 11 は、電流制御の別の例を示す図面である。

#### 発明の詳細な説明

本発明の第一の態様は、銅イオン、有機酸あるいは無機酸、塩素イオン、電析反

応を抑制する高分子界面活性剤および電着速度を促進する硫黄系飽和有機化合物とを含有するものである酸性銅めっき液において、高分子界面活性剤として疎水性の異なる少なくとも二種以上のものを用いることを特徴とする酸性銅めっき液である（以下、「酸性銅めっき液発明」ということがある）。

また、本発明の第二の態様は、半導体基板の上に形成させた凸凹形状パターンを有する構造体の少なくとも一部に形成された導電体層に陰極電位を与え、該導電体層に対して陽極と電気的に接触するめっき液を供給する事によって該導電体層の上に、めっき膜を形成するめっき方法であって、めっき液として、25～75g/lの銅イオンと、0.4モル/l以上の有機酸あるいは無機酸を含有する溶液を用い、該導電体層と該陽極の間に電気的抵抗体を設けたことを特徴とするめっき方法であり（以下、「第1めっき方法発明」ということがある）、第三の態様は、微細な孔や溝を有する電子回路基板の少なくとも一部に形成された導電体層の上にめっき膜を形成し、当該孔や溝に銅を埋め込み、配線回路を形成するためのめっき方法であって、めっき液として、銅イオン、有機もしくは無機酸、塩素イオン、硫黄系飽和有機化合物および500ppm以上の濃度で電着を抑制せる高分子の界面活性剤を含有した酸性銅めっき液を使用することを特徴とするめっき方法である（以下、「第2めっき方法発明」ということがある）。以下、順次各態様の発明について説明する。

第1の態様である酸性銅めっき液発明では、基本成分として、銅イオン、有機酸あるいは無機酸および塩素イオンを含有するものである。この酸性銅めっきにおける無機酸としては、硫酸が挙げられ、有機酸としては、メタンスルホン酸等のアルカンスルホン酸、ピロリン酸等が挙げられる。

また、この酸性銅めっき発明では、少なくとも電析反応を抑制する高分子界面活性剤および電着速度を促進する硫黄系飽和有機化合物が添加、使用される。

このうち、高分子界面活性剤としては、例えば、親水部分（基）と疎水部分（基）からなるものが例示される。この高分子界面活性剤における親水性部分としては、

多価アルコール残基、ポリエチレングリコール残基、アミン基、4級アンモニウム基、ピリジニウム基、スルホニウム基、ホスホニウム基、ポリエチレンポリアミン基、カルボキシル基、スルホン酸基、硫酸エステル基、リン酸エステル基、ホスホン酸基、アミノ酸残基、ベタイン、アミノ硫酸エステル基、スルホベタイン等が挙げられる。また、疎水性部分としては、トリグリセリド部分、脂肪酸部分、脂肪アルコール部分、樹脂酸部分、n-パラフィン部分、ナフテン酸部分、 $\alpha$ -オレフィン部分、アルキルベンゼン部分、アルキルフェノール部分、ポリオキシアルキレングリコール部分、完全フッ素化脂肪酸及び脂肪アルコール部分、部分フッ素化脂肪酸及び脂肪アルコール部分、ポリシロキサン部分等が挙げられる。上記親水性部分のうち、多価アルコール残基としては、グリセリン残基、グルコース残基、ショ糖残基およびアミノアルコール残基から選ばれたものが好ましい。

より具体的な高分子界面活性剤の例としては、脂肪酸塩、ロジン酸塩、硫酸アルキルポリオキシエチレン塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、リグニンスルホン酸塩、リン酸アルキル塩、第一級アミン塩、アルキルトリメチルアンモニウム塩、アルキルポリオキシエチレンアミン、N-アルキル $\beta$ -アミノプロピオン酸、N-アルキルスルホベタイン、N-アルキルヒドロキシスルホベタイン、レシチン、シルキルポリオキシエチレンエーテル、脂肪酸ポリオキシエチレンエステル、脂肪酸ソルビタンエステル、脂肪酸ショ糖エステル、1,3-ジオキソラン重合体、ポリプロピレングリコール、ポリプロピレンプロパノール、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール誘導体、オキシルアルキレンポリマー及び、酸化エチレンと酸化プロピレンとの共重合体、脂肪酸ポリグリセリンエステル等を挙げることができる。

本発明の上記酸性めっき液発明においては、上記の高分子界面活性剤中から、少なくとも疎水性の異なる二種以上のものを選択し、用いることが必要である。この選択の仕方としては、次の二つの場合がある。すなわち、二種類以上の高分子界面活性剤が、いずれも非イオン性界面活性剤である場合と、二種類以上の高分子界面

活性剤の一方が非イオン性界面活性剤で、他方がそれ以外の界面活性剤、すなわちアニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤または両性界面活性剤である場合に分けることができる。

まず、高分子界面活性剤が共に非イオン性界面活性剤である場合は、相対的に疎水性の強い非イオン性界面活性剤の濃度を、相対的に疎水性の弱い非イオン性界面活性剤の濃度よりも低いことが必要である。この理由は、エッジ部には強く吸着する疎水性の強い界面活性剤を吸着させて電析反応を大きく抑制し、それ以外には、抑制力のそれほど大きくない疎水性の小さい界面活性剤を吸着させることにより銅の析出を調製することが好ましいが、エッジ部の総表面積はエッジ部以外の総表面積に比べて小さいため、疎水性の強い界面活性剤濃度は疎水性の弱い界面活性剤濃度より低くする必要があるためである。

また、これらの非イオン界面活性剤濃度は、特に限定するものではないが、疎水性の強い非イオン性界面活性剤の濃度が、酸性銅めっき液中での臨界ミセル濃度以下であることが好ましく、疎水性の弱い非イオン性界面活性剤の濃度が、酸性銅めっき液中での臨界ミセル濃度以上であることが望ましい。特に、疎水性の強い非イオン性界面活性剤の濃度が、酸性銅めっき液中での臨界ミセル濃度以下で、疎水性の弱い非イオン性界面活性剤の濃度が、臨界ミセル濃度以上であることが好ましい。このような濃度の関係にコントロールすることにより、極小間隙内部に緻密できめ細やかな銅めっきが可能となる。

なお、ミセルとは、ある濃度以上の界面活性剤が溶液中で形成する分子またはイオンの集合体であり、臨界ミセル濃度 (c m c) とは、このようなミセルが形成される濃度をいう。水溶液中での界面活性剤の臨界ミセル濃度は知られているものが多いが、本発明においては、酸性銅めっき液中での臨界ミセル濃度を調べ、その濃度を基準に管理する必要がある。このためには、使用する酸性銅めっき液と同じ濃度の酸性めっき液を使用し、この中に界面活性剤を種々の濃度で添加し、物理化学的性質が大きく変わる濃度を検出すれば良い。臨界ミセル濃度の検出に使用できる

物理化学的性質の一例としては、洗浄性、表面張力、界面張力、浸透圧、当量導電率、高周波導電率等が挙げられる。

一方、二種類以上の高分子界面活性剤の一方が非イオン性界面活性剤で、他方がそれ以外の界面活性剤（カチオン性界面活性剤、強酸性条件下（例えば、 $\leq \text{pH } 4$ ）ではカチオン性を示す非イオン性界面活性剤または両性界面活性剤）である場合は、非イオン性界面活性剤の濃度がそれ以外の界面活性剤の濃度より高いことが必要である。この理由は、非イオン界面活性剤と混在するイオン性界面活性剤（カチオン界面活性剤、強酸性条件下ではカチオン性を示す非イオン性界面活性剤および両性界面活性剤）は、電流・電圧制御により総表面積の小さいエッジ部に優先的に吸着するため、この濃度を低くしておくことが望ましいためである。

非イオン界面活性剤の濃度とそれ以外の界面活性剤の濃度は、特に限定するものではないが、非イオン性界面活性剤以外の界面活性剤の濃度は、酸性銅めっき液中の臨界ミセル濃度以下であることが好ましく、非イオン性界面活性剤の濃度は、酸性銅めっき液中の臨界ミセル濃度以上であることが好ましい。特に、非イオン性界面活性剤の濃度が、酸性銅めっき液中の臨界ミセル濃度以上で、それ以外の界面活性剤の濃度が、臨界ミセル濃度以下であることが好ましい。このような濃度の関係にコントロールすることにより、極小間隙内部に緻密できめ細やかな銅めっきが可能となる。

なお、電析抑制力の弱い界面活性剤（前者のケースでは相対的に疎水性の低い非イオン性界面活性剤、後者のケースでは非イオン性界面活性剤）を極小間隙内部にも吸着させる理由は、後述する硫黄系有機化合物の効果によりきめ細かなめっき膜を得るために、めっき液中に含まれる塩素、酸等が銅のシード層を溶解することを抑制するためである。

本発明の酸性銅めっき液発明においては、上記した高分子界面活性剤のほか、硫黄系有機化合物が添加剤として使用される。この硫黄化系有機化合物は、被めっき表面における銅の電着速度を促進する役割を果たすものである。この硫黄系有機化

合物は、先の高分子界面活性剤に比べ分子量的にも比較的小さなものなので、極小間隙の内部にもスムーズに進入し、間隙内部における銅めっき電着速度を促進することになる。この硫黄系有機化合物は、0.1～200mg/lの範囲で添加することができる。

さらに、本発明の酸性銅めっき液発明では、銅めっきのレベリングを制御するための窒素系飽和有機化合物または有機染料化合物を添加、使用することができる。これらは、めっき処理の開始時、即ち、めっき電着初期時にはあまり影響はしないものの、ある程度の銅電着が進行した後には、被めっき表面の形状に関わらず、均一に銅のめっき電着を進行させる役割を果たす。これによって、最終的に仕上げられる銅めっきはレベリングの高いものとなる。これらの窒素系飽和有機化合物または一種類以上の有機染料化合物は、0.01～20mg/lの範囲で添加することができるが、上記高分子界面活性剤と硫黄系有機化合物の選定次第でこれら窒素系飽和有機化合物または有機染料化合物が不要な場合もある。

本発明の酸性銅めっき液発明において、基本成分である、銅イオン、有機酸あるいは無機酸および塩素イオンの濃度は、特に制限されるものではないが、均一性及び埋設性に優れた銅めっき処理を実現するためには、次の組成範囲であることが好ましい。

すなわち、例えば、銅イオン源として硫酸銅を用いた場合、その五水和物として100～240g/lの範囲であることが好ましい。硫酸銅が100g/l未満となる被めっき表面への銅イオン供給が不足し極小間隙内部埋設性が悪くなり、240g/lを越えると銅の沈殿物が発生しやすくなるからである。また、硫酸は、10～100g/lの範囲であることが好ましい。硫酸が10g/l未満であると電圧が高くやけめっきが起こりやすくなり、100g/lを越えるとレベリング、埋設性が低下する。更に塩素は、10～90mg/lの範囲が好ましい。塩酸が10mg/l未満になると均一な電着ができなくなり、90mg/lを越えると塩化銅の沈殿物を発生しやすくなるからである。

本発明の酸性銅めっき液をもちいる銅めっきは、特に制約はなく、通常のめっき条件で実施することができる。すなわち、18から30℃程度の液温で、0.1～30mA/cm<sup>2</sup>の範囲のカソード電流密度でめっき処理を行うことができる。

また、めっき液中の高分子界面活性剤は、上記で説明したような濃度管理が必要であるが、これも公知の手段により、当該高分子界面活性剤濃度を測定しつつ必要に応じ添加すればよい。

なお、臨界ミセル濃度を用いた管理も、使用する硫酸銅めっき液と同じ試験液を調製して臨界ミセル濃度を求め、この濃度を基に管理すればよい。

一方、本発明の第二の態様である、第1めっき方法発明は、半導体基板の上に形成させた凸凹形状パターンを有する構造体の少なくとも一部に形成された導電体層に陰極電位を与え、該導電体層に対して陽極と電気的に接触するめっき液を供給する事によって該導電体層の上に、めっき膜を形成するめっき方法であって、使用するめっき液が、25～75g/lの銅イオンと、0.4モル/l以上の有機酸あるいは無機酸を含有する溶液であり、該導電体層と該陽極の間に電気的抵抗体を設けたものである。

第1めっき方法発明において使用される銅めっき液は、25～75g/lの銅イオンと、0.4モル/l以上の有機酸あるいは無機酸を含有するものである。

この銅めっき液における銅イオン源としては、硫酸銅、酸化銅、塩化銅、炭酸銅、ピロリン酸銅、アルカンスルホン酸銅、アルカノールスルホン酸銅及び有機酸銅から選ばれる銅化合物を例示することができる。

また、有機酸あるいは無機酸（以下、「酸類」という）としては、硫酸、アルカンスルホン酸またはアルカノールスルホン酸を例示することができる。

この酸類の濃度は、0.4モル/l以上であり、これより低い濃度では、埋設性が悪くなる場合がある。この酸類の好ましい濃度としては、0.4から1.0モル/lである。

上記のように有機酸あるいは無機酸を0.4Mol/l以上で含有することは、

Cuシード膜がない、異種金属(Ta、Ti、Al、Ru、Pt、Ir等)上に銅を直接めっきするためにも好ましい。

なお、第1めっき方法発明で使用するめっき液の特に好ましい酸類と銅イオン源の組み合わせは、硫酸と硫酸銅の組み合わせであり、特に、銅イオン濃度が58g/l以下となるような組み合わせである。

更に、第1めっき方法発明においては、ウェーハと陽極の間に電気的抵抗体を挿入することが必要である。この電気的抵抗体としては、SiC、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等のセラミック系の多孔質体や、PTFEフィルタ、ポリエチレン等の多孔質プラスティックなどをシート状にしたもののが利用できる。

これらの電気的抵抗体は、めっき時の電気伝導度を、通常のめっき時の電気伝導度の半分以下、例えば、3S/m以下とするようなものであることが好ましい。

第1めっき方法発明においては、上記以外は、従来公知の方法を適宜採用することができる。例えば、めっき浴中には適当な濃度の塩素イオンと添加剤を加えることができる。この添加剤としては、電析反応を抑制する高分子界面活性剤、電着速度を促進する硫黄系飽和有機化合物、レベリングを制御する窒素系飽和有機化合物、有機染料化合物等を一種または二種以上組み合わせて添加することができる。

また、めっきに用いる陽極も公知の溶解性電極や不溶解性電極を使用することができる。更に、めっきされるウェーハも常法に従って、バリア層やシード層を形成したものを使用することができる。更にまた、めっきに使用する装置としても、フェイスアップ型、フェイスダウン型、縦型等種々のものを使用することが可能である。

本発明の第三の態様である第2めっき方法発明は、微細な孔や溝を有する電子回路基板の少なくとも一部に形成された導電体層の上にめっき膜を形成し、当該孔や溝に銅を埋め込み、配線回路を形成するためのめっき方法において、めっき液として、銅イオン、有機もしくは無機酸、塩素イオン、硫黄系飽和有機化合物および500ppm以上の濃度で電着を抑制させる高分子の界面活性剤を含有した酸性銅

めっき液を使用するものである。

この第2めっき方法発明は、酸性銅めっき液において電着を抑制する添加剤として使用される高分子の界面活性剤が、酸による銅の溶解を防ぐ作用があり、酸性銅めっき液に含まれる酸の作用から薄いCuシード膜を保護する効果があることを利用したものである。

第2めっき方法発明において使用される高分子の界面活性剤は、電着を抑制させる高分子の界面活性剤（以下、「ポリマー成分」という）として既に酸性銅めっき液の添加剤として使用されているものであり、その例としては、分子量1000ないし5000のポリエチレングリコール、分子量500ないし1000のポリプロピレングリコール等が挙げられる。

しかしながら、このポリマー成分は、従来の酸性銅めっき液で使用されていた量に比べ、極めて大量に添加することが必要である。すなわち、従来の酸性銅めっきでは、ポリマー成分は、50～300 ppm程度使用されていたが、第2めっき方法発明のめっき方法では、その2～20倍に相当する500～1000 ppm程度の量を使用することが必要である。

第2めっき方法発明に使用される酸性銅めっき液は、ポリマー成分を上記濃度で使用する以外は、公知の酸性銅めっき液組成により調製される。

例えば、銅イオンは、硫酸銅、アルカンスルホン酸銅等の銅化合物から供給することができるし、アニオン成分としても硫酸やアルカンスルホン酸が使用できる。また、酸性銅めっき中には、塩素イオンが含まれていることが好ましく、更に添加剤成分としては、ビス（3-スルホプロピル）ジスルフィド（SPS）、メルカプトプロパンスルホン酸（MPS）等の硫黄系飽和有機化合物や、ポリジアルキルアミノエチルアクリレート4級塩、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ポリエチレンイミン、ポリビニルピリジン4級塩、ポリビニルアミジン、ポリアリルアミン、ポリアミンスルホン酸等の含窒素高分子ポリマーを利用することができる。

第2めっき方法発明における上記した酸性銅の各成分の配合量は、適宜選択できるが、その好ましい配合組成範囲を、硫酸銅めっきを例に取って示せば、次の通りである。

	好ましい範囲	特に好ましい範囲
硫酸銅・五水塩	100～250 g/L	180～230 g/L
硫 酸	10～100 g/L	10～60 g/L
塩 素	50～70 ppm	55～65 ppm
ポリマー成分	500～1500 ppm	700～1200 ppm
硫黄系飽和有機化合物	1～5 ppm	1～3 ppm
含窒素高分子ポリマー	1～100 ppm	1～50 ppm

第2めっき方法発明を実施するには、まず、微細な孔や溝を有する電子回路基板上に常法に従ってバリア層およびCuシード層（導電体層）を形成した後、これを銅イオン、有機もしくは無機酸、塩素イオンおよび500 ppm以上の濃度でポリマー成分を含有した酸性銅めっき液に浸漬し、めっきを行えばよい。

このめっきにおいては、めっき液に完全に浸漬してから電流を流しても良いが、入槽時にシード層（導電体層）に陰極電位を印加することがより好ましい。この入槽時の電位の印加方法としては、定電流であっても、また定電圧であっても良く、あるいはこれらを組み合わせたり、更にパルスやPRの手法を組み合わせても良い。

次に、めっき時の電位の制御例を示す。図10は、めっき電源7の陰極を、基板ホルダ6により保持される基板2と接続してカソード電極とし、めっき電源7の陽極をアノード電極3に接続した装置（例えば、図9に示すチップテスト試験機）において、最初は定電圧制御、次いで2段階の定電流制御でめっきを行う制御例を示すものである。

この図10に示す制御例では、カソード電極とアノード電極との間に一定電圧を印加する定電圧制御を行いながら、基板2をめっき槽1へ入槽させ( $t_0 \sim t_1$ )、次いで、低電流の一定電流 $i_1$ を流してめっき膜を徐々に成長させ( $t_1 \sim t_2$ )、めっき膜の膜圧が所定量に達したときに、高電流の一定電流 $i_2$ ( $i_2 > i_1$ )を流してめっき膜を急速に成長させ、銅の埋め込みを行う。

図3はめっき時の他の制御例であり、最初は定電圧制御を行い、次いで低電流の定電流制御、更に、陽極と陰極を逆転して定電流制御を行い、最後に高電流で定電流制御を行うものである。

図11の制御においては、定電圧制御により基板2を入槽させた後、低電流の一定電流 $i_3$ を流してめっき膜を徐々に成長させた後、カソード電極がアノード、アノード電極がカソードとなるように電流(電圧)を切換えて、一定電流( $-i_4$ )を流す( $t_5 \sim t_6$ )。そして、電流(電圧)の正負を切換えて、高電流の一定電流 $i_2$ ( $i_2 > i_1$ )を流してめっき膜を急速に成長させ、銅の埋め込みを行う。これにより、埋め込み過程の合間に、めっき膜が基板表面の孔や溝の孔底や溝底に比べて早く厚膜化する開口部で、開口部のめっき膜をエッチングでき、結果として得られるめっき膜の平坦性を向上させることができる。

更に、上記したポリマー成分を500 ppm以上含む酸性銅めっき液で最後までめっきしても良いが、途中で、ポリマー成分の低い(10~100 ppm)、通常使用される酸性銅めっき液に替えて埋込を行っても良い。

この場合、基板表面に成膜されためっきの膜厚で見た場合に、50~200 nm程度までは、ポリマー成分を500 ppm以上含有する酸性銅めっき液でめっきを行い、200 nmから2000 nmまではポリマー成分の低い(10~100 ppm)、通常使用される酸性銅めっき液でめっきを行うことが好ましい。

上記の第2めっき方法発明は、種々のめっき装置により実施することができ、その例としては、フェースアップ型めっき装置(含浸めっき装置)、フェースダウン型めっき装置(DMP)、チップレベルでのテスト機等が挙げられる。

また、具体的なめっき条件としても、電流密度は、 $1 \text{ mA/cm}^2 \sim 50 \text{ mA/cm}^2$  の範囲、めっき液の液温は、 $15 \sim 30^\circ\text{C}$  の範囲、攪拌は、基板回転、噴流、エア攪拌等が使用できる。

以上説明した第2めっき方法発明により、ボイドを防ぎながら均一にめっきができる好ましい基板の例としては、ピア開口部ないし開口幅が $1 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ で、アスペクト4以上、好ましくは5以上の孔および／または溝を有する半導体基板で、表面でのCuシード膜を $1 \sim 100 \text{ nm}$ 程度に施したものが挙げられる。

本発明のうち、酸性めっき液発明は、エッジ部には強く吸着する疎水性の強い界面活性剤を吸着させて電析反応を大きく抑制し、それ以外には、抑制力のそれほど大きくない疎水性の小さい界面活性剤を吸着させることにより銅の析出を調整するに際し、エッジ部の総表面積はエッジ部以外の総表面積に比べて小さいことを考慮し、疎水性の強い界面活性剤濃度は疎水性の弱い界面活性剤濃度より低くしたものである。

そして、疎水性の強い界面活性剤の濃度を低くした結果、このものによる析出抑制はエッジ部分が中心であり、疎水性の弱い界面活性剤や他の添加剤がウェーハの表面のみならず間隙内にも入り、均一性の高いめっきが得られるのである。

また、本発明のうち、第1めっき方法発明は、めっき浴中の酸類濃度を $0.4 \text{ モル/l}$ 以上と濃くすることにより埋設性の向上を実現すると同時に、陽極とウェーハの間に電気的抵抗体を挿入してめっきすることにより優れた面内均一性を達成したものである。

この二つの組み合わせにより、面内均一性と微細な配線溝あるいはピアに対する埋込性という二つの相反する性質を満足することが可能となった。

### 実施例

以下、実施例、比較例および参考例を挙げ、本発明を更に詳しく説明するが、本

発明はこれら実施例等に何ら制約されるものではない。

なお、実施例で用いる高分子界面活性剤の臨界ミセル濃度は、下記組成の硫酸銅めっき液を用い、トラウベ滴数計を用いて表面張力を測定し、表面張力が飽和する値として求めた（以下、この値を「測定 c m c」とする）。

（硫酸銅めっき液組成）

硫酸銅（5水塩として）	180 g / l
硫 酸	25 g / l
塩 素	60 ppm

実 施 例 1

2種の非イオン性界面活性剤の組合せによるめっき試験：

疎水性の高い非イオン性界面活性剤として、5 mg / Lとなる量の分子量約3000のポリプロピレングリコール（PPG）と、疎水性の低い非イオン性界面活性剤として20 mg / Lとなる量の分子量約3000のポリエチレングリコール（PEG）とを組み合わせ、上記硫酸銅めっき液に添加した。また、他の添加剤としてビス（3-スルホプロピル）ジスルフィド（SPS）を5 mg / L添加した。

この硫酸銅めっき液を用い、公知の方法で導電化した、幅180 nmで、アスペクト比5の微細溝が設けられたテストピースを下記条件でめっきした。

（めっき条件）

めっき温度	25 °C
電流密度	10 mA / cm <sup>2</sup>
めっき時間	1分

めっき後、微細溝を切断し、その銅による充填状況を顕微鏡で観察したところ、

ボイドの発生はなく、内部まできれいに充填されていた。

使用した PPG の、測定 c m c は、20 mg/L、PEG の測定 c m c は、20 mg/L であるが、疎水性が高い PPG を相対的に低濃度で用い、疎水性の低い PEG を低濃度で用いることにより、良好な微細溝埋め込み性が得られた。

この理由としては、次のようなことが推定される。すなわち、測定 c m c 以下の低濃度で使用される PPG は、ビアの開口部付近に優先的に吸着されるが、微細溝の底部には吸着しにくいのに対し、測定 c m c 以上の高濃度で使用される PEG は、濃度が高いため、微細溝の底部および微細溝の開口部に吸着する。この結果、開口部付近には PPG と PEG の双方が吸着し、めっきを大きく抑制するので、めっきにより開口部がふさがることなく、微細溝の底部からめっきを行うことが可能となると考えられる。

また、天然ラウリルアルコール、天然アルコール、天然オレイルアルコール、合成一級アルコール、ノニルフェノールエトキシレート、オクチルフェノールエトキシレート、特殊フェノールエトキシレートなどの非イオン性界面活性剤の中から親水性、疎水性が異なる組み合わせを用いても良い。

## 実 施 例 2

非イオン性界面活性剤とそれ以外の界面活性剤の組合せによるめっき

試験：

非イオン性界面活性剤として分子量約 3000 の PEG 20 mg/L と、それ以外の界面活性剤としてカチオン性界面活性剤であるポリオキシエチレンジメチルアンモニウムクロライド 5 mg/L を組み合わせ、上記硫酸銅めっき液に添加した。また、他の添加剤として SPS を 5 mg/L 添加した。

この硫酸銅めっき液について、実施例 1 と同様にめっき試験を行い、微細溝内の銅の充填状態を調べた。この結果ボイドの発生はなく、きれいに銅で充填されていた。

本実施例で使用した P E G の測定 c m c は、20 mg/L であり、ポリオキシエチレンジメチルアンモニウムクロライドの測定 c m c は、20 mg/L であるが、非イオン性界面活性剤である P E G を測定 c m c 以上の相対的高濃度で使用し、カチオン性界面活性剤であるポリオキシエチレンジメチルアンモニウムクロライドを測定 c m c 以下の相対的低濃度で用いることにより、良好な微小孔埋め込み性が得られた。

この理由も実施例 1 におけるのと同じく、カチオン性界面活性剤であるポリオキシエチレンジメチルアンモニウムクロライドは、微細溝の開口部付近に優先的に吸着されるが、ピアの底部には吸着しにくいのに対し、P E G が微細溝の底部および開口部に吸着する結果、開口部付近にはポリオキシエチレンジメチルアンモニウムクロライドと P E G の双方が吸着し、めっきを大きく抑制するので、めっきにより開口部がふさがることなく、微細溝の底部からめっきを行うことが可能となることが挙げられる。

なお、相対的に高濃度な非イオン性界面活性剤と相対的に低濃度のカチオン性界面活性剤の組み合わせでは、上記の効果のほか、微細孔ないし微細溝で構成されるパターンの疎密に対し、均一にめっきができるという効果も得ることができる。

すなわち、微細回路パターンを形成されたウェーハ等には、部分的に微細回路が密集している部分と、疎な部分が生じる。そして、単位面積あたりに供給される電流値は微細回路が密集している部分の方が高くなるのであるが、めっき抑制効果のより大きいカチオン性界面活性剤が、電流値の高い微細回路の密集部分に多く引き寄せられる結果、全体として均一のめっき抑制効果が得られるのである。

また、その他の非イオン性界面活性剤として、モノ長鎖アルキル型、ジ長鎖アルキル型、ジアミド型 4 級カチオン、ジエステル型 4 級カチオン、アルキルアミンオキサイド、塩化ジメチルジアリルアンモニウム重合体、塩化ポリオキシプロピレンジエチルメチルアンモニウムなどを用いても良い。

### 実施例 3

非イオン性界面活性剤と強酸性下でカチオン性を示す非イオン性界面活性剤の組合せによるめっき試験：

非イオン性界面活性剤として分子量約 3000 の PEG 20 mg/L と、強酸性 ( $\text{pH} < 4$ ) でカチオン性を示す非イオン性界面活性剤であるエチレンジアミンポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー 5 mg/L を組み合わせ、上記硫酸銅めっき液に添加した。また、他の添加剤として SPS を 5 mg/L 添加した。

この硫酸銅めっき液について、実施例 1 と同様にめっき試験を行い、微細溝内の銅の充填状態を調べた。この結果ボイドの発生はなく、きれいに銅で充填されていた。

また、強酸性下でカチオン性を示す非イオン性界面活性剤に代え、両性界面活性剤であるラウリルアミドプロピル酢酸ベタイン、ラウリルアミノ酢酸ベタイン等を用いても良い。

### 比較例 1

2 種の非イオン性界面活性剤の組合せによるめっき試験：

疎水性の高い非イオン性界面活性剤として 20 mg/L になる量の PPG と、疎水性の低い非イオン性界面活性剤として 5 mg/L になる量の PEG を組み合わせ、前記硫酸銅めっき液に添加する以外は実施例 1 と同様にしてめっき試験を行った。

めっき後、微細溝を切断し、その銅による充填状況を顕微鏡で観察したところ、シームやボイドの発生が認められた。

この理由は、疎水性の高い PPG が測定 cmc 以上の高濃度であるため、開口部のほか底部にまで吸着する結果、開口部および底部で同じようなめっき抑制効果を示し、めっきがコンフォーマルに析出するので、シームやボイドが発生すると考え

られる。

また、PPGに変えてカチオン性界面活性剤であるポリオキシエチレンジメチルアンモニウムクロライドを用いてめっき試験した場合も、微細溝中にシームやボイドの発生が認められた。

#### 参考例 1

##### 電気的抵抗体の選定：

電気的抵抗体は、めっき液を内部に含浸可能な多孔質材料の中から選定した。まず、電極間の電流は、電気的抵抗体の空洞部に満たされためっき液を介して流れため、電気的抵抗体の材質、気孔率、ポア径の適切な選定が必要である。そこで、SiCとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の2種類の材質について、気孔率とポア径の異なるものを用意した。これらの材料をめっき液の満たされた電極間に挿入し、実際にめっきを行ない、この時の電流と電圧を計測して抵抗を求めた。

これらの抵抗値から、電気的抵抗体の無い条件で求めた抵抗値を差し引き、得られた抵抗値より電気的抵抗体の電気伝導度を求めた。気孔率と電気伝導度の関係及びポア径と電気伝導度の関係を図1および図2に示す。電気伝導度は、気孔率に比例して大きくなる傾向あり、ポア径に対しては、ある値以下で上昇する傾向が見られた。また、材質の影響は認められなかった。

以上の結果を踏まえて、電気的抵抗体は、グラフ中の点線で囲んだ気孔率及びポア径のものを選択した。材質に関しては、気孔率はポア径の面内分布が良好なことなどの観点からSiCを選択した。

#### 実施例 4

図3に模式的に示すめっきセルを用い、電気的抵抗体を使用した場合の面内均一性および埋設性について試験した。図中、1はめっきセル、2はウェーハ、3は陽極、4は電気的抵抗体、5はウェーハシール、6は陰極電極を示す。試験ウェーハ

としては、 $\text{SiO}_2/\text{TaN/Ta/Cu}$ の順で処理した 200 mm および 300 mm のシリコンウェーハを用いた。また、シード層の Cu は、20 nm および 60 nm とした。

このウェーハは、プロセス面を上向きにしてステージに装着され、アノードとウェーハ間には、厚さ 10 mm の SiC が電気的抵抗体として配置される。また、ウェーハ外周部には、めっき液の漏れを押さえるシールと、陰極接点が配置されている。めっき液は、電気的抵抗体とウェーハの間に導入し、めっきを行なった。なお、めっき液の組成および条件は、下記の通りである。

( めっき液組成 )

硫酸銅五水塩	225 g/L
硫 酸	55 g/L
塩 素	60 ppm
添加剤 (PEG)	20 ml/L

( めっき条件 )

電流波形	直 流
電流密度	20 mA/cm <sup>2</sup>
浴 温	25 °C
めっき時間	2 分

( 測定方法 )

めっき後の膜厚は、直流 4 探針法を用いて Cu 膜のシート抵抗を測定し、既知の抵抗率から膜厚に換算した。膜厚の面内分布と均一性は、エッジから 4 mm 内側を直径方向に 355 点を計測して求めた。

( 実験結果 )

図 4 に、200 mm ウェーハでの直径方向の膜厚分布の測定結果を、図 5 に、300 mm ウェーハでの直径方向の膜厚分布の測定結果をそれぞれ示す。シード膜厚

が 20 nm の場合の面内分布は、60 nm の場合とほぼ同一であり、エッジ部の膜厚が増大する傾向は認められなかった。また、300 mm の基板に 1.0  $\mu\text{m}$  のめっきを施した場合の面内均一性は  $3\sigma = 3\%$  以下であった。

### 実施例 5

Cu シート層を 60 nm とした、300 mm の基板（前処理は、実施例 1 と同じ）に、下記条件により、平均膜厚が 0.5  $\mu\text{m}$ 、1.0  $\mu\text{m}$  および 2.5  $\mu\text{m}$  となる時間でめっきを施した。めっき後、膜厚分布を測定した結果を図 6 に示す。平均膜厚が、0.5  $\mu\text{m}$ 、1.0  $\mu\text{m}$ 、2.5  $\mu\text{m}$  のいずれにおいても面内分布に大きな変化は見られず、面内均一性（ $3\sigma$ ）は、2.2%～3.3% であった。

#### （めっき液組成）

硫酸銅五水塩	225 g/L
硫酸	55 g/L
塩素	60 ppm
添加剤（PEG）	20 ml/L

#### （めっき条件）

電流波形	直流
電流密度	20 mA/cm <sup>2</sup>
浴温	25°C

硫酸銅めっき液の硫酸濃度と電気伝導度の関係は、図 7 に示す通りであり、電気的抵抗体を用いない従来のめっきは、用いられる硫酸濃度が 10～60 g/L であることから、電気伝導度が 6 S/m～20 S/m の範囲で行われていたといえる。これに対し、電気的抵抗体を用いた場合は、図 2 および 3 に示すように、電気伝導度が 3 S/m 以下の条件でのめっきが可能であったことから、良好な面内均一性を

達成できたと考えられる。

また、図 8 にシード層を変化させた場合の電気伝導度と膜厚分布（ウェーハセンターの凹み具合）の関係を示す有限要素法（F E M）での計算結果を示す。この結果からも、電気伝導度と膜厚分布に及ぼすシード膜厚の影響が確認された。

### 実施例 6

下記に示すめっき液組成 1 の酸性銅めっき液により、図 9 に模式的に示すチップテスト試験機（液容量 1 L）を用い、ピア開口径  $0.14 \mu\text{m}$ 、アスペクト 5 のピアが形成された半導体シリコン基板上に、常法に従ってバリア層および Cu シード層を形成したもの（ピア開口部付近でのシード層の膜厚は 80 nm）を、試料としてめっき試験を行った。めっき条件を  $3 \text{ mA/cm}^2$  とし、浴温  $25^\circ\text{C}$ 、スターラーによる機械攪拌（ $\sim 400 \text{ rpm}$ ）の攪拌条件で 3 分間めっきを行った。

#### めっき液組成 1 :

CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	200 g/L
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10 mol/L
Cl <sup>-</sup>	60 ppm
PEG (分子量約 3000)	1000 ppm
SPS	5 ppm
ポリエチレンイミン	1 ppm

めっき後のピアの断面を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した結果、ボイドの発生は認められなかった。

### 実施例 7

実施例 6 の試料について、実施例 6 のめっき液組成 1 と、下記に示すめっき液組

成 2 を用い、チップテスト試験機 2 潟を用いてめっき試験を行った。めっき条件は、めっき液組成 1 を用いためっきを、電流密度  $15 \text{ mA/cm}^2$  で 5 秒間行った後、めっき液組成 2 を用いためっきを電流密度  $6 \text{ mA/cm}^2$  で 3 分間行った。また、液温は、 $25^\circ\text{C}$  とした。

めっき液組成 2 :

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$200 \text{ g/L}$
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$10 \text{ mol/L}$
$\text{Cl}^-$	$60 \text{ ppm}$
PEG (分子量約 3000)	$200 \text{ ppm}$
S P S	$5 \text{ ppm}$
ポリエチレンイミン	$1 \text{ ppm}$

めっき後のビアの断面を SEM で観察した結果、ボイドの発生は認められなかつた。

比 較 例 2

実施例 6 で用いた試料について、下記のめっき液組成 3 のめっき液を使用する以外は、実施例 6 と同様にしてめっき試験を行った。

めっき液組成 3 :

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$200 \text{ g/L}$
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$10 \text{ mol/L}$
$\text{Cl}^-$	$60 \text{ ppm}$
PEG (分子量約 3000)	$200 \text{ ppm}$
S P S	$5 \text{ ppm}$

ポリエチレンイミン

1 ppm

めっき後のピアの断面をSEMで観察したところ、ボイドの発生が認められた。

#### 産業上の利用可能性

本発明の酸性銅めっき液によれば、サブ $\mu$ mレベルの間隙を有するウェーハ等の被めっき表面に対しても、間隙内を完全に銅めっきで埋め込むことができるとともに均一性の高い銅めっき処理が可能となり、電着速度を上げてめっき処理することが可能となる。

また、本発明の第1めっき方法発明では、特定の酸濃度のめっき浴および電気的抵抗体を電極間に挿入することで、シード膜厚やめっき厚に依存しない、良好なCuめっき膜厚の面内均一性が得られる。特に、半導体基板に上に形成させた凸凹形状パターンが、配線幅又はピアが0.1 $\mu$ m以下のものを含む場合であっても埋込性良くめっきできるので、65nm世代以降のCu配線めっきにおいても良好な面内均一性を達成できる有効な手段になると期待される。

更に本発明の第2めっき方法発明によれば、極めて微細な孔や溝の中のCuシード膜が非常に薄い部分であってもめっき液がこのCuシード膜を溶解することができなく、均一にめっきでき、しかもボイドの発生を防ぐことができる。

従って本発明は、電子材料であるウェーハの表面におけるめっき処理、特に、ウェーハ、半導体基板あるいはプリント基板等の電子回路基板上に、特にサブ $\mu$ mレベルの間隙を有する回路パターン配線を銅(Cu)めっきなどの金属めっきを用いて形成するための技術として極めて有効であり、配線回路が高密度化する次世代の電子回路基板の製造に有利に利用することができるものである。

### 請 求 の 範 囲

1. 銅イオン、有機酸あるいは無機酸、塩素イオン、電析反応を抑制する高分子界面活性剤および電着速度を促進する硫黄系飽和有機化合物とを含有するものである酸性銅めっき液において、高分子界面活性剤として疎水性の異なる少なくとも二種以上のものを用いることを特徴とする酸性銅めっき液。
2. 疎水性の異なる少なくとも二種類以上の高分子界面活性剤が、いずれも非イオン性界面活性剤であり、相対的に疎水性の強い界面活性剤の濃度が相対的に疎水性の弱い界面活性剤の濃度よりも低いことを特徴とする請求項1に記載の酸性銅めっき液。
3. 疎水性の異なる少なくとも二種以上の高分子界面活性剤のうち、相対的に疎水性の強い非イオン性界面活性剤の濃度が、酸性銅めっき液中の臨界ミセル濃度以下である請求項第1項記載の酸性銅めっき液。
4. 疎水性の異なる少なくとも二種以上の高分子界面活性剤のうち、相対的に疎水性の弱い非イオン性界面活性剤の濃度が、酸性銅めっき液中の臨界ミセル濃度以上である請求項第1項記載の酸性銅めっき液。
5. 疎水性の異なる少なくとも二種以上の高分子界面活性剤のうち、相対的に疎水性の強い非イオン性界面活性剤の濃度が、酸性銅めっき液中の臨界ミセル濃度以下であり、相対的に疎水性の弱い非イオン性界面活性剤の濃度が、酸性銅めっき液中の臨界ミセル濃度以上である請求項第1項記載の酸性銅めっき液。
6. 疎水性の異なる少なくとも二種以上の高分子界面活性剤が、非イオン性界面

活性剤とそれ以外の界面活性剤であり、非イオン性界面活性剤の濃度がそれ以外の界面活性剤濃度より高いことを特徴とする請求項 1 に記載の酸性銅めっき液。

7. 疎水性の異なる少なくとも二種以上の高分子界面活性剤が、非イオン性界面活性剤とそれ以外の界面活性剤であり、非イオン性界面活性剤以外の界面活性剤が、カチオン性界面活性剤、非イオン性であるが強酸性条件下ではカチオン性を示す界面活性剤または両性界面活性剤である請求項第 1 項記載の酸性銅めっき液。

8. 疎水性の異なる少なくとも二種以上の高分子界面活性剤が、非イオン性界面活性剤とそれ以外の界面活性剤であり、非イオン性界面活性剤以外の界面活性剤の濃度が、臨界ミセル濃度以下である請求項第 1 項記載の酸性銅めっき液。

9. 疎水性の異なる少なくとも二種以上の高分子界面活性剤が、非イオン性界面活性剤とそれ以外の界面活性剤であり、非イオン性界面活性剤の濃度が、臨界ミセル濃度以上である請求項第 1 項記載の酸性銅めっき液。

10. 疎水性の異なる少なくとも二種以上の高分子界面活性剤が、非イオン性界面活性剤とそれ以外の界面活性剤であり、非イオン性界面活性剤の濃度が、臨界ミセル濃度以上で、非イオン性界面活性剤以外の界面活性剤の濃度が、臨界ミセル濃度以下である請求項第 1 項記載の酸性銅めっき液。

11. 請求項第 1 項記載の酸性銅めっき液を用い、0.1 ~ 30 mA/cm<sup>2</sup> の範囲のカソード電流密度でめっき処理を行うことを特徴とする電解めっき方法。

12. 半導体基板の上に形成させた凸凹形状パターンを有する構造体の少なくとも一部に形成された導電体層に陰極電位を与え、該導電体層に対して陽極と電気的に

接触するめっき液を供給する事によって該導電体層の上に、めっき膜を形成するめっき方法であって、めっき液として、25～75g/lの銅イオンと、0.4モル/l以上の有機酸あるいは無機酸を含有する溶液を用い、該導電体層と該陽極の間に電気的抵抗体を設けたことを特徴とするめっき方法。

13. めっき時の電気伝導度を、3S/m以下の条件として行う請求項第12項記載のめっき方法。

14. 該有機酸あるいは無機酸として硫酸、アルカンスルホン酸またはアルカノールスルホン酸を用いる請求項第12項記載のめっき方法。

15. 該銅イオン源として、硫酸銅、酸化銅、塩化銅、炭酸銅、ピロリン酸銅、アルカンスルホン酸銅、アルカノールスルホン酸銅及び有機酸銅から選ばれる銅化合物を使用する請求項第12項記載のめっき方法。

16. 該有機酸あるいは無機酸が硫酸であり、該銅イオン源が硫酸銅である請求項第12項記載のめっき方法。

17. 該有機酸あるいは無機酸が硫酸であり、該銅イオン源が硫酸銅であって、該銅イオン濃度が58g/l以下である請求項第12項記載のめっき方法。

18. 半導体基板に上に形成させた凸凹形状パターンが、配線幅又はピアが0.1μm以下のものを含む請求項第12項記載のめっき方法。

19. 微細な孔や溝を有する電子回路基板の少なくとも一部に形成された導電体層の上にめっき膜を形成し、当該孔や溝に銅を埋め込み、配線回路を形成するための

めっき方法であって、めっき液として、銅イオン、有機もしくは無機酸、塩素イオン、硫黄系飽和有機化合物および500 ppm以上の濃度で電着を抑制させる高分子の界面活性剤を含有した酸性銅めっき液を使用することを特徴とするめっき方法。

20. 導電体層が形成された電子回路基板の入漕時に、該導電体層に陰極電位を印加することを特徴とする請求項第19項記載のめっき方法。

21. 導電体層が形成された電子回路基板の入漕時に、該導電体層に定電流または定電圧で陰極電位を印加する請求項第20項記載のめっき方法。

22. 電子回路基板に設けられた微細な孔や溝が、銅膜厚1～100 nmのシード層を持ち、その幅または開口幅が1 μm以下で、アスペクト比5以上のものを含む請求項第19項記載のめっき方法。

23. 微細な孔や溝を有する電子回路基板の少なくとも一部に形成された導電体層の上に、めっき液として、銅イオン、有機もしくは無機酸、塩素イオン、硫黄系飽和有機化合物および500 ppm以上の濃度で電着を抑制させる高分子の界面活性剤を含有した酸性銅めっき液を使用して、10から100 nm程度の厚みとなるまでめっきを行い、次いで、銅イオン、有機もしくは無機酸、塩素イオン、硫黄系飽和有機化合物および10ないし100 ppmの範囲の濃度で電着を抑制させる高分子の界面活性剤を含有した酸性銅めっき液を用いて微細な孔および／または溝が埋め込まれるまでめっきを行うことを特徴とするめっき方法。

24. 電子回路基板に設けられた微細な孔や溝が、銅膜厚1～100 nmのシード層を持ち、その幅または開口幅が1 μm以下で、アスペクト比5以上のものを含む

請求項第23項記載のめっき方法。

## 要 約 書

銅イオン、有機酸あるいは無機酸、塩素イオン、電析反応を抑制する高分子界面活性剤および電着速度を促進する硫黄系飽和有機化合物とを含有するものである酸性銅めっき液において、高分子界面活性剤として疎水性の異なる少なくとも二種以上のものを用いることを特徴とする酸性銅めっき液；半導体基板の上に形成させた凸凹形状パターンを有する構造体の少なくとも一部に形成された導電体層に陰極電位を与え、該導電体層に対して陽極と電気的に接触するめっき液を供給する事によって該導電体層の上に、めっき膜を形成するめっき方法であって、めっき液として、25～75g/lの銅イオンと、0.4モル/l以上の有機酸あるいは無機酸を含有する溶液を用い、該導電体層と該陽極の間に電気的抵抗を設けたことを特徴とするめっき方法；および微細な孔や溝を有する電子回路基板の少なくとも一部に形成された導電体層の上にめっき膜を形成し、当該孔や溝に銅を埋め込み、配線回路を形成するためのめっき方法であって、めっき液として、銅イオン、有機もしくは無機酸、塩素イオン、硫黄系飽和有機化合物および500ppm以上の濃度で電着を抑制させる高分子の界面活性剤を含有した酸性銅めっき液を使用することを特徴とするめっき方法が開示されている。

これらの酸性銅めっき液およびめっき方法は、電子材料であるウェーハの表面におけるめっき処理、特に、ウェーハ、半導体基板あるいはプリント基板等の電子回路基板上に、特にサブ $\mu$ mレベルの間隙を有する回路パターン配線を銅(Cu)めっきなどの金属めっきを用いて形成するための技術として極めて有効であり、配線回路が高密度化する次世代の電子回路基板の製造に有利に利用することができるものである。